

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145659

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/59

H01J 17/49

(21)Application number : 04-322509

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.11.1992

(72)Inventor : SUMOTO HIROSHI

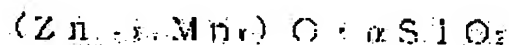
## (54) VACUUM ULTRAVIOLET RAY-EXCITED LUMINOUS ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject element, having a specific Mn-activated zinc silicate fluorescent substance, overwhelmingly bright at a high brightness due to the use of a fluorescent material capable of manifesting the high brightness by exciting with vacuum ultraviolet rays and useful as a plasma display, etc.

CONSTITUTION: The objective element has a manganese-activated zinc silicate fluorescent substance of the formula (X has a value of  $0.01 \leq X \leq 0.2$ ; a has a value of  $0.5 < a \leq 1.5$ ). The fluorescent substance of the formula is obtained by dry mixing, e.g. a fluorescent substance raw material composed of ZnO, MnCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, adding MgF<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl as a flux, sufficiently pulverizing and mixing the resultant mixture in a ball mill, then placing the pulverized powder in a quartz crucible, burning the powder at 1250° C for 3hr, dispersing the prepared fluorescent substance in water with a ball mill, subsequently separating and drying the resultant fluorescent substance. The element is obtained by

mixing, e.g. particles of the fluorescent substance of the formula with a PVA solution, octanol and an aqueous solution of ammonium dichromate and coating an anode of a plasma display panel with the resultant slurry.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145659

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08		Z 9159-4H		
11/59	C P S	9159-4H		
H 0 1 J 17/49		Z 9376-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

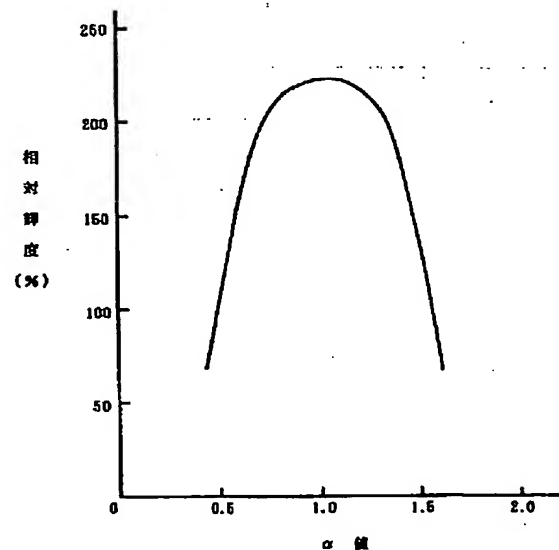
(21)出願番号	特願平4-322509	(71)出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22)出願日	平成4年(1992)11月7日	(72)発明者	須本 啓史 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子

(57)【要約】

【目的】 真空紫外線で励起されて高輝度な蛍光体を提供することにより、より高輝度なPDP、およびマルチカラー、フルカラーのPDP等の真空紫外線励起発光素子を実現する。

【構成】 一般式が  $(Zn_{1-x}Mn_x)O \cdot \alpha SiO_2$  (但し式中、Xおよび $\alpha$ は、 $0.01 \leq X \leq 0.2$ 、 $0.5 < \alpha \leq 1.5$ の範囲の値である。) で表されるマンガン付活け酸亜鉛蛍光体を具備する真空紫外線励起発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が  $(Zn_{1-x}Mn_x)O \cdot \alpha SiO_2$  (但し式中、Xおよび $\alpha$ は、 $0.01 \leq X \leq 0.2$ 、 $0.5 < \alpha \leq 1.5$ の範囲の値である。) で表されるマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を具備することを特徴とする真空紫外線励起蛍光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、気体放電により放射する真空紫外線によって、蛍光体を励起して発光させる構造を有する真空紫外線励起蛍光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、フラットディスプレイパネルの研究開発が盛んに行われており、特にその中でも気体放電により放射する真空紫外線を利用した真空紫外線励起蛍光素子が注目されている。例えば、プラズマディスプレイパネル（以下PDPという。）は、表示容量や表示画面の品質の優位性、応答の速度、階調表示等に優れ、振動、衝撃に強く、軽量でしかも大画面向きであるために、一部ラップトップ型パソコンのディスプレイに導入されている。

【0003】 従来の代表的なPDPの構造を、図1および図2を用いて説明する。図1は、PDPの表示パネルの構造模型の斜視図である。表示パネルはアノード1と、カソード2とで構成される二電極からなり、二枚のガラス板上にマトリックス状に整列配置されて個々の表示ドットが形成されている。例えば、前面ガラス3側のアノード1は、蒸着した透明導電膜をエッチングして形成され、背面ガラス側4のカソード2は厚膜印刷で形成されている。また、厚膜印刷によって広い視野角が得られるような隔壁5が設けられ、個々の表示ドットが分離独立されている。

【0004】 図2は、表示ドットの断面構造を示す図である。隔壁5で囲まれた放電空間6の内部にはNe-Ar、Ne-He等の混合ガスが封入されており、現在実用化されているPDPは、そのほとんどがこのNeのグロー放電による発光を利用した橙色モノクロタイプである。

【0005】 一方、放電空間6にXe-He、Xe-Ar等の混合ガスを封入し、さらにアノード1に蛍光体を塗布して、Xeのグロー放電により放射する147nmの真空紫外線を利用して蛍光体を励起し、その発光を利用したモノクロタイプ、あるいはマルチカラータイプのPDPも知られているが、未だ試作段階で実用化までには至っていないのが実状である。

【0006】 しかしながら、その中でも唯一実用化されつつある緑色モノクロタイプのPDPには、CRT用およびランプ用蛍光体としてよく知られている一般式  $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O \cdot \alpha SiO_2$  で表されるマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を使用されている。この蛍光体はMn付活量をPDP

用に最適化されたものであり、そのMn量は蛍光体母体に対し、およそ1.6重量%前後である。また文献にもPDPに用いる  $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O \cdot \alpha SiO_2$  蛍光体のMn最適量は0.06 g a t m / m o l であることが開示されている (J.Koike et al.: J. Electrochem. Soc., 126[6], 1008(1979))。これをMnの蛍光体母体に対する重量%に換算するとおよそ1.5重量%となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来のPDPの輝度を単位発光面当りの明るさ（点輝度）で表すと前者橙色モノクロPDPの場合はおよそ80 c d / m<sup>2</sup>、後者緑色モノクロPDPはおよそ110 c d / m<sup>2</sup>であり、どちらも実用範囲ではあるが、バックライト付液晶ディスプレイと比較すれば消費電力比の輝度は必ずしも高くなく熱損失を低減するためにも、さらに輝度の高い蛍光体を用いたPDPが強く望まれている。

【0008】 従って本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、真空紫外線で励起されて高輝度な蛍光体を提供することにより、より高輝度なPDP、およびマルチカラー、フルカラーのPDP等の真空紫外線励起蛍光素子を実現するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 高輝度なPDPを実現するためには、緑色発光蛍光体の輝度を向上させることが、視感度の面において最も有利である。そのため本発明者は、PDPに使用しうる緑色発光蛍光体について、数々の実験を重ねた結果、従来使用されているマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の組成を見直し、特にケイ酸量を特定することにより、上記問題が解決できることを見だし本発明を成すに至った。

【0010】 即ち、本発明のPDPは、一般式が  $(Zn_{1-x}Mn_x)O \cdot \alpha SiO_2$  (但し式中、Xおよび $\alpha$ は、 $0.01 \leq X \leq 0.2$ 、 $0.5 < \alpha \leq 1.5$ の範囲の値である。) で表されるマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を具備することを特徴とするものである。

【0011】

【作用】 上記式において、 $\alpha$ は  $(Zn+Mn)$  を1とした場合の  $SiO_2$  の割合であり、この $\alpha$ 値を  $0.5 < \alpha \leq 1.5$  の範囲に限定することにより、特にXeの真空紫外線励起発光において輝度を格段に向上させることができる。

【0012】 また、XはZnを置換するMnのモル分率であり、0.01以上、0.02以下の範囲に特定する必要がある。0.01よりも小さいと発光中心となるMnの数が少なすぎて、輝度が低くなる傾向にある。また0.2よりも大きいと、濃度が高すぎて、濃度消光を起こしやすい傾向にある。

【0013】 図1は、 $(Zn_{0.94}Mn_{0.06})O \cdot \alpha SiO_2$  蛍光体をPDPに実装した場合の、蛍光体の $\alpha$ 値と、PDPの輝度の関係を示す図である。この図におい

て従来の  $(Zn_{0.94}Mn_{0.06})O \cdot 0.5SiO_2$  蛍光体、即ち一般式が  $Zn_2SiO_4:Mn$  で表され  $Mn$  を 0.06 グラム原子/mol 含有するマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を実装した PDP の輝度を 100% として示している。

【0014】この図に示すように、 $\alpha$  値を 0.5 より多くするに従い、緑色モノクロ PDP の輝度が飛躍的に向上し、1.0 付近では 2 倍以上となり、それを超えると次第に減少して、1.5 を超える付近で従来のものと差が見られなくなる傾向にある。

【0015】シリケート系蛍光体は比較的広い範囲での励起帯を有するが、このように  $(Zn_{1-x}Mn_x)O \cdot \alpha SiO_2$  蛍光体においては、その  $\alpha$  値が 0.5 より大きい範囲で、真空紫外域での励起発光が増大して PDP の輝度が向上する。これはシリカの増加に伴い真空紫外線によるエネルギー効率、特に  $Xe$  の 147 nm 発光に関する蛍光体のエネルギー効率が增大したためと推定される。

【0016】

【実施例】

$ZnO \cdots \cdots 9.4 \text{ mol (765 g)}$

$MnCO_3 \cdots \cdots 0.6 \text{ mol (69 g)}$

$SiO_2 \cdots \cdots 10 \text{ mol (601 g)}$

以上の蛍光体原料を乾式混合し、さらにフラックスとして  $MgF_2$ 、3 g と  $NH_4Cl$ 、5 g とを添加して、ボールミルで十分粉碎混合する。

【0017】粉碎混合後、蛍光体原料を石英坩堝に詰め、1250℃で3時間焼成する。その後、蛍光体を取り出し水中でボールミルして分散させ、分離乾燥することにより、平均粒径 4  $\mu m$  の  $(Zn_{0.94}Mn_{0.06})O \cdot 1.0SiO_2$  で表される蛍光体を得た。

【0018】次に、この蛍光体 90 g と、12.5 重量% PVA 水溶液 160 g と、オクタノール 1 ml、20% 重クロム酸アンモニウム水溶液 3 ml を混合して蛍光

体スラリーを形成した。そしてそのスラリーをロールコート法を用い、アノードに膜厚 15  $\mu m$  になるよう塗布した。

【0019】塗布後、ベーキングによりバインダーを除去した後、パネル封着を行い  $He$  99%、 $Xe$  1% の混合ガスを封入し、 $Hg$  によるゲッタフラッシュ後、 $Hg$  拡散を行い本発明の PDP を得た。

【0020】この PDP を点灯しその点輝度を測定したところ、本発明の PDP は 223  $cd/m^2$  であったのに対し、従来の  $(Zn_{0.94}Mn_{0.06})O \cdot 0.5SiO_2$  蛍光体を実装した PDP は 100  $cd/m^2$  であった。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、 $(Zn_{1-x}Mn_x)O \cdot \alpha SiO_2$  蛍光体の  $\alpha$  値を限定することにより、従来よりも圧倒的に明るい PDP を実現することができる。従って他のディスプレイデバイス、TV、液晶等と比較しても十分実用可能なマルチカラー、フルカラーの PDP が実現可能となる。また、本発明では PDP についてのみ説明したが、 $Xe$  ガス励起の蛍光ランプのような真空紫外線励起による発光を利用するランプについても同様の効果が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の PDP にある表示パネルの構造模型の斜視図。

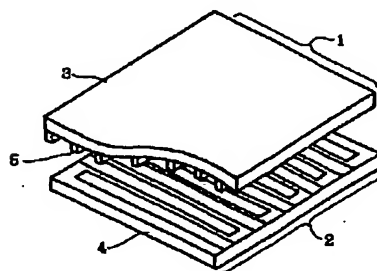
【図2】 従来の PDP にある表示ドットの構造を示す断面図。

【図3】  $(Zn_{0.94}Mn_{0.06})O \cdot \alpha SiO_2$  蛍光体を PDP に実装した場合の、蛍光体の  $\alpha$  値と、PDP の輝度の関係を示す図。

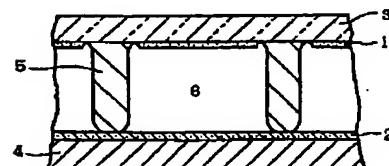
【符号の説明】

1...アノード	2...カソード	3...
前面ガラス		
4...背面ガラス	5...隔壁	6...
放電空間		

【図1】



【図2】



【图3】

